سال سی و سه، شمارهٔ یک، ۱۴۰۰
DOI: 10.22067/jmme.2021.72981.1030

سنتز و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسید قلع در محیط آب فوق‌بحرانی*

مقاله پژوهشی

مرتضی گل‌محمدی(۱) هادی نصیری(۲)

چکیده *در این تحقیق امکان نشـاندن نانوذرات دی‌اکسـید قلع برروی پایهٔ معدنی بنتونیت در محیط آب فوق‌بحرانی مورد بررسـی قرار گرفته‌است. فرایند تولید نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسید قلع در یک راکتور از جنس فولاد زنگ‌نزن L ۳۱۶ به حجم ۲۰ میلی‌لیتر انجام شد. دمای سنتز ۴۸۰ ºC و مدت‌زمان آن دو ساعت بود. نانوکامپوزیت تولیدی سپس به‌منظور تأیید نشانده‌شدن نانوذرات دی‌اکسید قلع برروی پایه توسط آنالیزهای مختلف نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. هم‌چنین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوکامپوزیت نیز بااستفاده از آنالیز BET تعیین شد. ظهور پیک‌های مربوط به دی‌اکسید قلع در طیف XRD نانوکامپوزیت، مؤید سنتز موفق نانوذرات برروی بنتونیت است. نشسته شدن نانوذرات دی‌اکسید قلع با اندازهٔ کمتر از ۱۵ نانومتر برروی صفحات بنتونیت باتوجه به تصاویر SEM و TEM تأیید شد. نانوکامپوزیت تولیدی به‌دلیل داشتن بنتونیت در ساختار خود دارای سطح ویژهٔ m^2/g ۵۰/۳۶ و حجم حفرات cm^3/g ۰/۱۳ بود که آن را مستعد استفاده به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های مختلف می‌کند.*

واژه‌های کلیدی آب فوق‌بحرانی، نانوکامپوزیت، بنتونیت، دی‌اکسید قلع، مشخصه‌یابی.

مقدمه

اکسیدهای فلزی به‌دلیل کاربردهای فراوان آن‌ها از جمله استفاده در طیف وسیعی از واکنش‌های کاتالیستی، جاذب برای جذب انواع آلاینده‌ها، تصفیهٔ آب و فاضلاب، تولید و ذخیرهٔ انرژی و ... بسیار مورد توجه هستند [1]. کاهش اندازهٔ ذرات تا مقیاس نانو می‌تواند با افزایش سطح ویژهٔ آن موجب بهبود عملکرد ذرات در کاربردهای مختلف شود. در طول دهه‌های گذشته روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات ارائه شده‌است که مهم‌ترین آنها عبارت‌اند از روش‌های شیمیایی نظیر سل- ژل [2]، هم‌رسوبی [3] و احتراقی [4] روش‌های فیزیکی نظیر آسیاب توپی [5] و روش‌های سبز مانند سنتز در حضور عصارهٔ استخراج‌شده از گیاهان [6]، روش هیدروترمال و هیدروترمال در آب فوق‌بحرانی [7]. دراین بین روش آب فوق‌بحرانی به‌دلیل سادگی، سرعت سنتز بالا و استفادهٔ حداقلی از مواد شیمیایی در دهه‌های اخیر مورد توجه محققان قرارگرفته‌است.

اگر دما و فشار آب به بالاتر از حالت بحرانی خود برسد (Tc = 374 °C و Pc = 221 barg) آب فوق‌بحرانی ایجاد می‌شود. آب فوق‌بحرانی خواص متفاوتی نسبت‌به آب مایع یا بخار آب دارد و این خواص را می‌توان با تغییر فشار و دما تغییر داد؛ به‌عنوان مثال، چگالی و ویسکوزیته در شرایط نزدیک به نقطهٔ بحرانی به‌شدت تغییر می‌کند [8]. آب فوق‌بحرانی به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، یک سری مزایای فنی ازجمله استفاده از آن به‌عنوان محیط مناسب برای تولید ذرات و هم‌چنین طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی ازجمله واکنش‌های تخریب مواد شیمیایی سمی، ارتقای نفت سنگین، تولید هیدروژن از طریق گازی‌سازی زیست‌توده و غیره ارائه می‌دهد. یکی از کاربردهای جذاب آب فوق‌بحرانی، استفاده از آن به‌عنوان بستری برای تولید نانوذرات مختلف است. سرعت بالای واکنش‌ها و دوست‌دار

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۱۷می‌باشد.
(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکدهٔ مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند.
Email: golmohammadi@birjandut.ac.ir
(۲) استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکدهٔ مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند.

محیط‌زیست بودن این روش به‌دلیل استفاده حداقلی از مواد شیمیایی مهم‌ترین مزایای استفاده از آب فوق‌بحرانی است [9]. در دمای معمولی به‌دلیل بالا بودن ثابت دی‌الکتریک آب، نمک‌های معدنی به‌راحتی در آن حل می‌شوند. با افزایش دما ثابت تفکیک آب بالا می‌رود و پیش‌مادهٔ فلزی محلول در آب، آب‌کافت می‌شود که منجر به تولید هیدروکسید فلزی می‌شود. با افزایش بیشتر دما و تغییر حالت آب به آب فوق‌بحرانی به‌دلیل کاهش شدید ثابت دی‌الکتریک، این نمک‌ها دیگر محلول نمی‌شوند، درجهٔ فوق‌اشباع محلول افزایش می‌یابد و درنتیجه نرخ هسته‌زایی نیز به‌شکل قابل‌توجهی بالا می‌رود. درنهایت نانوذرات اکسید فلزی طی یک واکنش آب‌زدایی به‌سرعت و به‌طور مداوم تشکیل می‌شوند. هم‌چنین انجام واکنش‌های شیمیایی در شرایط فوق‌بحرانی امکان تغییر محیط واکنش را از طریق تغییر در خواص حلال با تغییر فشار فراهم می‌کند [10]. افزایش فشار موجب افزایش حلالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و حذف محدودیت‌های انتقال بین فازی می‌شود. علاوه‌بر این، سیالات فوق‌بحرانی می‌توانند مخلوط‌های تک‌فاز و هم‌گن از واکنش‌دهنده‌ها را تشکیل دهند که هیچ مانعی برای محدود کردن سرعت انتقال جرم ایجاد نمی‌کند و از این طریق سرعت واکنش افزایش می‌یابد [11].

یکی از مشکلات استفاده از نانوذرات در واکنش‌های کاتالیستی ناهم‌گن مختلف پخش شدن آن‌ها در واکنش پس از واکنش و دشواری بازیابی آن‌ها است. برای غلبه بر این مشکل معمولاً نانوذرات را برروی یک پایه می‌نشانند [12]. موادی برای پایهٔ کاتالیست مناسب هستند که از سطح ویژه، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالایی برخوردار باشند و هم‌چنین قابلیت پراکندگی نانوذرات در سطح زیادی را از خود نشان دهند. علاوه‌بر این، خواص شیمیایی و فیزیکی سطح پایه می‌تواند بر فعال شدن نانوذرات تأثیر بگذارد و از آن طریق خصوصیات کاتالیست‌های نشانده‌شده را بهبود دهد [13]. در مطالعات آزمایشگاهی و صنعتی، پایه‌های کاتالیست مختلفی بررسی و استفاده شده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به سیلیکا، آلومینا، تیتانیا و برخی خاک‌های معدنی نظیر بنتونیت و کائولن اشاره کرد [14]. در بین این پایه کاتالیست‌ها، بنتونیت به‌دلیل فراوانی، ارزانی و خواص مورفولوژی قابل‌قبول نظیر سطح ویژهٔ بالا و قابلیت جذب بسیار بالای محلول‌های آبی در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرارگرفته است. نانوذرات گوناگون نظیر دی‌اکسید قلع [15]، اکسید روی [16]، اکسید نقره [17] و غیره به روش‌های مختلف برروی بنتونیت نشانده‌شده و عملکرد آن‌ها در واکنش‌های مختلف مورد بررسی قرارگرفته است. براساس یافته‌های این محققان استفاده از نانوکامپوزیت شامل نانوذرات اکسید فلزی و بنتونیت در مقایسه با نانوذرات به‌تنهایی موجب بهبود عملکرد کاتالیستی می‌شود و بازیابی کاتالیست‌ها را تسهیل می‌کند. آن‌ها این بهبود عملکرد را به خواص بنتونیت نظیر قابلیت جذب سطحی بنتونیت و هم‌چنین تخلخل و سطح ویژهٔ بالای آن نسبت می‌دهند. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که اولاً در حین فرایند سنتز، نانوذرات به‌خوبی در خلل و فرج بنشینند و درنتیجه مکان‌های فعال فراوان با درجهٔ پخش مناسب ایجاد شود و ثانیاً به‌دلیل خواص جذب سطحی بنتونیت، مولکول‌های واکنش‌دهنده در حین انجام واکنش‌های موردنظر، به‌خوبی برروی مکان‌های فعال جذب شوند و احتمال واکنش و درنتیجه کارایی کاتالیست افزایش یابد.

در تحقیق حاضر، نانوذرات دی‌اکسید قلع در محیط آب فوق‌بحرانی برروی بنتونیت نشانده شدند تا نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسید قلع تولید شود. سپس نانوکامپوزیت ساخته شده، توسط آنالیزهای مشخصه‌یابی شد تا خواص مختلف آن مورد ارزیابی قرار گیرد.

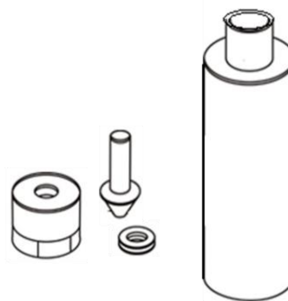
مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

نمک کلراید قلع ($SnCl_4.5H_2O$) با خلوص بالای ۹۸ درصد از شرکت مرک تهیه شد. بنتونیت اصلاح شده با خلوص بالا از یکی از معادن شهرستان بیرجند خریداری شد. آب دو بار تقطیرشده در تمامی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

روش تولید نانوذرات

برای سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسید قلع به‌روش آب فوق‌بحرانی، از یک راکتور ناپیوسته با حجم ۲۰ میلی‌لیتر استفاده شد. جنس بدنهٔ راکتور از آلیاژ فولاد زنگ‌نزن 316 L بود که طرح شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده‌است. این راکتور از قسمت‌های مختلف شامل محفظه، مخروط آب‌بندی، کلّه‌گی و واشر تشکیل شده‌است. برای انجام آزمایش‌ها پس از بارگذاری واکنش‌دهنده‌ها درون محفظهٔ راکتور، مخروط آب‌بندی برروی خروجی محفظه قرار داده می‌شود و روی آن واشر قرار می‌گیرد. سپس راکتور با محکم کردن کلّه‌گی برروی مخروط، کاملاً آب‌بندی می‌شود. برای تولید نانوذرات، ابتدا محلول ۰/۱ مولار کلراید قلع تهیه شد. سپس ٦ میلی‌لیتر از این محلول به‌همراه با ۱ گرم پودر بنتونیت درون یک بشر ریخته شد و به‌مدت ۱۵ دقیقه برروی یک هم‌زن مغناطیسی تحت اختلاط قرار گرفتند. سپس مخلوط برای انجام واکنش درون راکتور ریخته و درب محفظه راکتور به‌صورت کامل بسته شد. راکتور حاوی مخلوط فوق به‌مدت ۲ ساعت درون کوره‌ای با دمای ٤٨۰ درجهٔ سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از اتمام زمان ذکرشده، مواد داخل راکتور پس از ریخته‌شدن داخل یک بشر، برای ده دقیقه و با سرعت ۱۰ هزار دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا نانوکامپوزیت تولید شده که درون محلول پخش است، جمع آوری شود. محصول تولیدشده سه مرتبهٔ متوالی با آب مقطر شسته شد و مجدد تحت سانتریفیوژ قرار گرفت تا احتمال حضور ناخالصی برروی سطح ذرات از بین برود. مواد ته‌نشین‌شدهٔ نهایی روی شیشهٔ ساعت ریخته شد و برای خشک شدن در دمای محیط به آن ٢٤ ساعت زمان داده شد.



شکل ۱ طرح شماتیک راکتور مورد استفاده برای تولید نانوذرات

مشخصه‌یابی

در این تحقیق برای آزمون پراش اشعهٔ ایکس از دستگاه Philips مدل PW 1800، از زاویهٔ ۵ الی ۷۰ درجه و اشعهٔ Cu (K_α) با طول موج ۱۵٤۰٦/ نانومتر با طول گام$^\circ$۰/۰۲ استفاده شد. هم‌چنین بررسی‌های میکروسکوپی توسط میکرو سکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت KYKY مدل EM-3200 در دو بزرگ‌نمایی ۵ و ۱۰ هزار برابر و هم‌چنین میکروسکوپ الکترونی عبوری با دستگاه LEO 912AB با مقیاس ۱۰۰ نانومتر انجام شدند. دستگاه Quantachrome instru-ments Nova-2000e برای بررسی میزان مساحت سطح ویژه (آزمون BET) مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون برای پاک سازی سطح نمونه، ابتدا از دمای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد استفاده شد و سپس در دمای ۱۹٦- درجهٔ سانتی‌گراد، توسط گاز نیتروژن آزمایش انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت

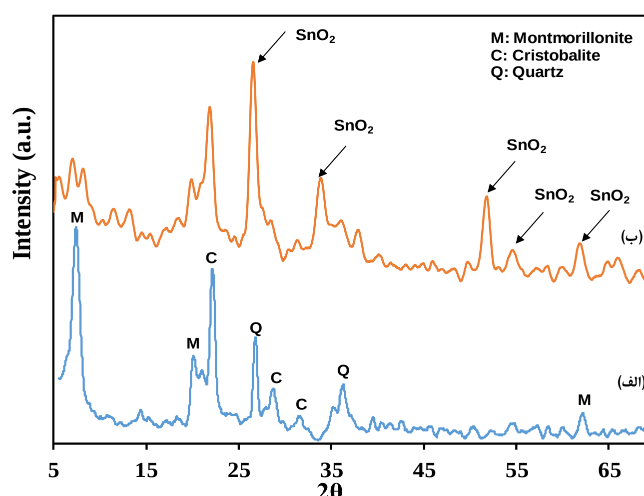
الگوی XRD بنتونیت و نانوکامپوزیت بنتونیت-دی‌اکسیدقلع در شکل (۲) نشان داده شده‌است. باتوجه به الگوی مربوط به بنتونیت خالص، می‌توان نتیجه گرفت که کوارتز، کریستوبالیت و مونت‌موریلونیت اجزای اصلی بنتونیت مورد استفاده را تشکیل می‌دهند [18]. برای نمونهٔ بنتونیت، پیک های پراش واقع‌شده در حدود 2θهای ۷، ۲۰ و ٦۲ درجه به‌ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۱)، (۱۱۰) و (۰٦۱) مونت‌موریلونیت است. علاوه‌بر این، پیک‌های ظاهرشده در حدود 2θهای ۲۲ ، ۲۸ و ۳۲ درجه مربوط به کریستوبالیت با شمارهٔ (۱۰۱) ، (۱۱۱) و (۱۰۲) است. پیک مربوط به کوارتز نیز در حدود ۲۷ و ۳٦ درجه با شمارهٔ (۰۱۱) و (۲۰۰) قابل مشاهده است. همان‌طور که در طیف مربوط به نانوکامپوزیت مشخص است علاوه‌بر این‌که شدت برخی پیک‌ها افزایش یافته‌است (2θهای ۲۷ و ٦۲ درجه)، برخی پیک‌های جدید نیز ظاهر شده‌است (2θهای ۳٤، ۵۲ و ۵۵ درجه) که مربوط به نانوذرات دی‌اکسید قلع نشانده‌شده

برروی بنتونیت است [6].

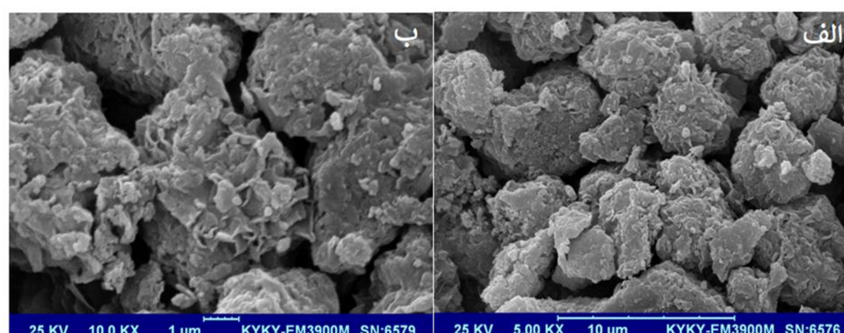
مشــاهدهٔ پیک‌های مربوط به دی‌اکســید قلع در طیف مربوط به نانوکامپوزیت، نشـاندهشـدن نانوذرات دی‌اکسـید قلع برروی بنتونیت را به نوبهٔ خود تأیید می‌کند.

در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکســیدقلع در دو بزرگ‌نمایی ۵ و ۱۰ هزار برابر نشـــان داده شـــده‌اند. همان‌طورکه این تصـــاویر نشـــان می‌دهد، ذرات بزرگ بنتونیت با ســـاختار ورقه‌ای به‌عنوان بستر نانوکامپوزیت عمل کرده و برروی آن نانوذرات دی‌اکسید قلع به صورت پراکنده قرار گرفته‌اند. با وجود این که بنتونیت ا ندازهٔ بزرگ‌تری نســـبت به ذرات دی‌اکســـیدقلع دارد، فرایند کلوخه‌ای شـــدن برای این ذرات اتفاق افتاده‌اســـت. احتمال می‌رود همین مسـئله برای ذرات دی‌اکسیدقلع نیز رخ داده با شد. برای برر سی این مو ضوع تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از این نانوکامپوزیت در شکل (٤) آورده شده‌است.

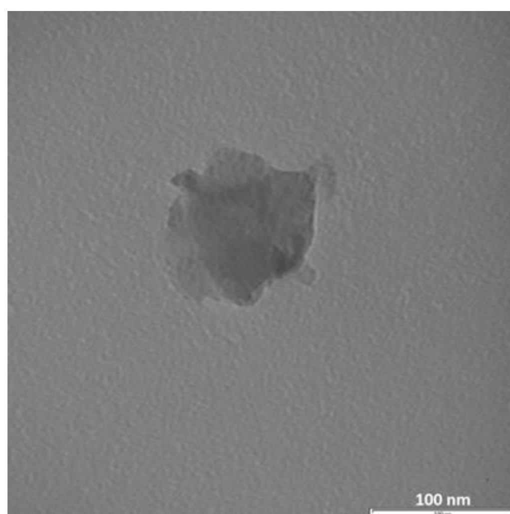
در شکل (٤) باتوجه به مقیاس ت صویر (۱۰۰ نانومتر) و کوچک‌تر بودن اندازهٔ ذرات موجود، ســـنتز موفق ذرات دی‌اکسید قلع به‌صورت نانوذرات و نشستن آن برروی پایهٔ بنتونیت در محیط آب فوق‌بحرانی مشـــا هده می‌شـــود. هم‌چنین در این تصویر باتوجه به تفاوت رنگ مشاهده‌شده، می‌توان تأیید کرد که فرایند کلوخه‌ای شدن به‌منظور کاهش انرژی سطح نانوذرات سنتز شده در ذرات دی‌اک سیدقلع برروی بستر بنتونیت نیز رخ داده‌است.



شکل ۲ الگو XRD : (الف) بنتونیت خالص، (ب) نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع



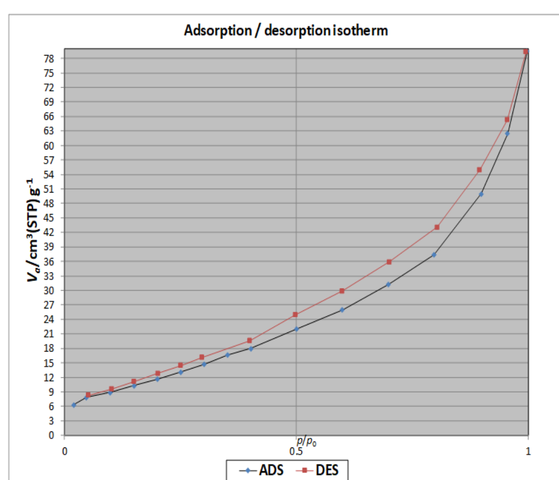
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع: (الف) بزرگ‌نمایی ۵ هزار برابر، (ب) بزرگ‌نمایی ۱۰ هزار برابر



شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع

آنالیز BET به‌منظور تعیین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع انجام شد. ایزوترم‌های جذب- واجذب نیتروژن مربوط به این نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع در شکل (۵) نشان داده شدها ست. این ایزوترم برگ شت‌پذیر، دارای یک حلقه هیسترسیس و نسبت‌به محور فشار نسبی محدب است. بر این اساس این ایزوترم، براساس طبقه‌بندی اتحادیهٔ بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) در زمرهٔ ایزوترم های نوع دوم قرار می‌گیرد [19]. این نوع ایزوترم بیشتر مربوط به مواد غیرمتخلل یا جاذب‌های ماکروحفره است. خلاصهٔ نتایج مربوط به این آنالیز در جدول (۱) آورده شده‌است.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از آزمون BET می‌توان گفت که این نانوکامپوزیت قابلیت بالایی برای استفاده به‌عنوان کاتالیست در طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی به‌خصوص تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی در محیط آبی دارد؛ چرا که دی‌اکسید قلع دارای خواص فوتوکاتالیستی بسیار خوبی است و همچنین پایهٔ بنتونیت در محیط آبی متورم می‌شود و خاصیت جذب سطحی بالایی را فراهم خواهد آورد.



شکل ٥ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن مربوط به نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع

جدول ۱ خواص تخلخلی نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع تولیدشده در محیط آب فوق‌بحرانی

کل حجم حفرات (cm^3/g)	اندازهٔ قطر حفرات (nm)	مساحت سطح ویژه BET (m^2/g)
۰/۱۳	۹/۳۰	۵۰/۳۶

از آن‌جایی که اولین و مهم‌ترین مرحله در انجام هر واکنش شیمیایی جذب شدن مولکول‌های واکنش‌دهنده برروی سطح کاتالیست است، استفاده از کاتالیست‌ها با

قابلیت جذب‌سطحی بالا بسیار موردتوجه است. بنتونیت به‌دلیل داشتن ظرفیت جذب‌سطحی بالا می‌تواند این مرحله از واکنش را تسریع نماید. همان‌طور که قبلاً ذکر شد یکی از ویژگی‌های مهم آب فوق‌بحرانی این است که در این محیط، محدودیت‌های انتقال جرمی بین فازها از بین می‌رود. این بدان معنا است که هسته‌های اولیهٔ دی‌اکسیدقلع تشکیل‌شده، مقاومت‌های انتقال جرمی بسیار کمی پیش روی خود می‌بیند و به‌راحتی در خلل و فرج بنتونیت نفوذ می‌کند و با نشستن در آن، مکان‌های فعال را فراوان با درجهٔ پخش عالی فراهم می‌آورد. در مقابل در روش‌های متداول دیگر نظیر هیدروترمال در دمای معمولی، وجود مقاومت‌های انتقال جرمی مانعی دربرابر پخش مناسب نانوذرات برروی پایه می‌شود و تعداد مکان‌های فعال کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

باتوجه به خواص خارق‌العادهٔ آب فوق‌بحرانی، استفاده از آن، چه به‌عنوان محیطی سبز برای تولید نانوذرات و چه به‌عنوان بستری برای انجام انواع واکنش‌های شیمیایی مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته‌است. در این مقاله امکان نشاندن نانوذرات دی‌اکسیدقلع برروی یک پایهٔ معدنی یعنی بنتونیت در محیط آب فوق‌بحرانی مورد بررسی قرار گرفت. سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع درون یک راکتور ناپیوسته ۲۰ میلی‌لیتری، در دمای ۴۸۰ °C و در مدت دو ساعت انجام شد. نتایج آنالیزهای مختلف نظیر پراش پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشانده‌شدن نانوذرات دی‌اکسید قلع برروی بنتونیت را در محیط آب فوق‌بحرانی تأیید کرد. نانوکامپوزیت تولیدی دارای ویژگی‌های کاتالیستی مناسب نظیر اندازهٔ ذرات و توزیع مناسب آن‌ها برروی پایه و سطح ویژه و حجم حفرات بالا بود. براساس نتایج آنالیز BET نانوکامپوزیت بنتونیت- دی‌اکسیدقلع به‌ترتیب دارای سطح ویژه و حجم حفرات به‌مقدار ۵۰/۳۶ m^2/g و ۰/۱۳ cm^3/g بود، که آن را یک گزینهٔ مناسب برای استفاده به‌عنوان کاتالیست در انواع واکنش‌های شیمیایی مطرح می‌کند. درمجموع نتایج نشان داد که روش آب فوق‌بحرانی، روشی مناسب و ساده برای تولید و نشاندن نانوذرات برروی پایه و تولید نانوکامپوزیت است.

مراجع

1. Chavali, M. S., Nikolova, M. P., "Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology", *SN Applied Sciences*, Vol.1, No. 6, pp. 1-30. (2019).
2. Dastan, D., "Effect of Preparation Methods on the Properties of Titania Nanoparticles: Solvothermal Versus Sol–Gel", *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 11, pp. 1-13, (2017).
3. Nkurikiyimfura, I., Wang, Y., Safari, B., Nshingabigwi, E., "Temperature-Dependent Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized Via Coprecipitation Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 846, pp. 156344, (2020).
4. Nasiri, H., Khaki, J. V., Sabzevar, M. H., "Fast Prepared Ni-Al_2O_3 Nanocomposite through Solution Combustion Synthesis", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, No. 8, pp. 1241-1244, (2015).
5. Petrović, S., Rožić, L., Jović, V., Stojadinović, S., Grbić, B., Radić, N., Lamovec, J., Vasilić, R., "Optimization of a nanoparticle ball milling process parameters using the response surface method", *Advanced Powder Technology*, Vol.29, No. 9, pp. 2129-2139, (2018).

6. Golmohammadi, M., Hassankiadeh, M. N., Zhang, L., "Facile Biosynthesis of SnO_2/ZnO Nanocomposite Using Acroptilon Repens Flower Extract and Evaluation of Their Photocatalytic Activity", *Ceramics International,* Vol.47, No. 20, pp. 29303-29308, (2021)
7. Golmohammadi, M., Rahmati-Abkenar, M., Ghanbari, S., "A Facile Method for the Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water: Optimized Procedure for Cerium Oxide", *Journal of Cluster Science,* In press, (2021).
8. Li, X., Wu, Z., Wang, H., Jin, H., "Numerical Investigation of Heat Transfer Characteristics Between Two Particles and Supercritical Water", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 177, pp. 105327, (2021).
9. Yoko, A., Aida, T., Aoki, N., Hojo, D., Koshimizu, M., Ohara, S., Seong, G., Takami, S., Togashi, T., Tomai, T., "Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles", Elsevier, Amesteram, pp. 683-689, (2018).
10. Golmohammadi, M, Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of CexZr1-xO2 Using Supercritical Water", *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering,* Vol.3, No. 4, pp.3-12, (2020).
11. Yang, X., Feng, Y., Xu, J., Jin, J., Liu, Y., Cao, B., "Numerical Study on Transport Properties of the Working Mixtures for Coal Supercritical Water Gasification Based Power Generation Systems", *Applied Thermal Engineering,* Vol. 162, pp. 114228, (2019).
12. Sankar, M., He, Q., Engel, R. V., Sainna, M. A., Logsdail, A. J., Roldan, A., Willock, D. J., Agarwal, N., Kiely, C. J., Hutchings, G. J., "Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts", *Chemical reviews,* Vol. 120, No. 8, pp. 3890-3938, (2020).
13. Ndolomingo, M. J., Bingwa, N., Meijboom, R., "Review of Supported Metal Nanoparticles: Synthesis Methodologies, Advantages and Application as Catalysts", *Journal of Materials Science*, Vol. 55, No. 15, pp. 6195-6241, (2020).
14. Mehrabadi, B. A., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., Regalbuto, J. R., "A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts", *Advances in catalysis,* Vol. 61, pp. 1-35, (2107).
15. Ranjani, M., Al-Sehemi, A. G., Pannipara, M., Aziz, M. A., Phang, S.-M., Ng, F.-L., "SnO_2 Nanocubes/Bentonite Modified SPEEK Nanocomposite Composite Membrane for High Performance and Durable Direct Methanol Fuel Cells", *Solid State Ionics,* Vol. 353, pp. 115318, (2020).
16. Farias, A. F. F., Torres, S. M., Longo, E., Jaber, M., Fonseca, M. G., Pontes, L. F. B. L., dos Santos, I. M. G., "ZnO/Bentonite Hybrids Obtained by a Simple Method of Synthesis and Applied as Catalyst for Biodiesel Production, Springer, Cham, pp. 1-25, (2021).
17. Ameur, N., Ferouani, G., Belkadi, Z., Bachir, R., Calvino, J. J., Hakkoum, A., "A Novel Approach for the Preparation of Silver Nanoparticles Supported on Titanate Nanotubes and Bentonite-Application in the Synthesis of Heterocyclic Compound Derivatives", *Materials Research Express,* Vol. 6, No.12, pp. 125051, (2019).
18. Zhirong, L., Uddin, M. A., Zhanxue, S., "FT-IR and XRD Analysis of Natural Na-Bentonite and Cu (II)-

Loaded Na-Bentonite", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 79, No. 5, pp.1013-1016, (2011).

19. Donohue, M., Aranovich G., "Classification of Gibbs Adsorption Isotherms", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 76, pp. 137-152, (1998).